

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)Date of mailing (day/month/year)
02 November 2000 (02.11.00)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

International application No.
PCT/EP00/02132Applicant's or agent's file reference
PCT 1147International filing date (day/month/year)
10 March 2000 (10.03.00)Priority date (day/month/year)
31 March 1999 (31.03.99)

Applicant

ROSENTHAL, Michael et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made: in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

15 September 2000 (15.09.00)

 in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

R. E. Stoffel

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 7 : | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59997 |
| C08K 5/57, 5/098, 3/22 | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00) |

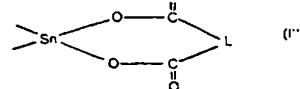
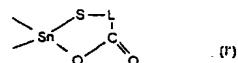
| | |
|---|--|
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02132 | (81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 2000 (10.03.00) | |
| (30) Prioritätsdaten: 199 14 798.1 31. März 1999 (31.03.99) DE | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.</i> |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BÄRLOCHER GMBH [DE/DE]; Freisinger Str. 1, D-85716 Unterschleißheim (DE). | |
| (72) Erfinder; und | |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSENTHAL, Michael [DE/DE]; Franz-Josef-Str. 19, D-80801 München (DE). KÜRZINGER, Alfred [DE/DE]; Lindenstr. 2a, D-85757 Karlsfeld (DE). REITH, Walter [DE/DE]; Buchbinderweg 5, D-85235 Odelzhausen (DE). | |
| (74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & SCHWANHÄUSSER; Maximilianstr. 58, D-80538 München (DE). | |

(54) Title: STABILIZER COMBINATION FOR HALOGEN-CONTAINING THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: STABILISATORKOMBINATION FÜR HALOGENHALTIGE THERMOPLASTISCHE HARZZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to a stabilizer combination for halogen-containing thermoplastic resin compositions, comprising a) calcium oxide and/or calcium hydroxide that can be optionally surface-modified; b) at least one stannous compound of the general formula (I): $R_nSn(X-R')_{4-n}$, wherein n is 1 or 2; the groups R are the same or different and represent a straight-chain or branched alkyl group with 1 to 22 C atoms; the groups X are the same or different and represent each $-S-$ or $-O-$; and the groups R' are the same or different and represent each a straight-chain or branched alkyl group with 1 to 22 C atoms, a $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ group or a $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ group, wherein m is 0 or 1, $-L-$ is a divalent linking group selected from alkylene groups with 1 to 4 C atoms or a vinylene group, and R'' is an alkyl group with 1 to 22 C atoms; or two (X-R') groups can be linked forming a heterocyclic ring of the formula (I') or (I''), wherein L is defined as above; and c) at least one zinc compound selected from liquid and solid zinc salts of saturated, unsaturated, straight-chain or branched, monofunctional or polyfunctional aromatic or aliphatic carbonic acids, zinc oxide and zinc hydroxide; with the proviso that the stabilizer combination does not contain perchlorate. The inventive stabilizer combination is useful for stabilizing PVC, especially rigid PVC (PVC-U). PVC-U stabilized with the inventive stabilizer has a high thermostability and an excellent weathering stability and is especially suitable for outdoors.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend: a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können; b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I): $R_nSn(X-R')_{4-n}$, worin n 1 oder 2 ist; die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten; die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils $-S-$ oder $-O-$ bedeuten; und die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-(C(O))_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-(C(O))_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, $-L-$ eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können, worin L wie oben definiert ist; und c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid; mit der Massgabe, dass die Stabilisatorkombination kein Perchloration enthält. Die erfundungsgemäße Stabilisatorkombination ist für die Stabilisierung von PVC, insbesondere von Hart-PVC (PVC-U), geeignet. Mit der erfundungsgemäßen Stabilisatorkombination stabilisiertes PVC-U weist eine hohe Thermostabilität und eine hervorragende Bewitterungsstabilität auf und ist insbesondere für den Aussenbereich geeignet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LJ | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für bewitterungsstabile halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen, insbesondere auf Polyvinylchlorid - (PVC) - Basis, umfassend Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, gegebenenfalls oberflächenmodifiziert, eine zinnorganische Verbindung und eine Zinkverbindung.

Halogenhaltige Polymere unterliegen chemischen Abbaureaktionen durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung und/oder Wärme, die zu nachhaltigen Beeinträchtigungen der Gebrauchseigenschaften führen können oder bereits zu Problemen während der Verarbeitung führen. Insbesondere neigen PVC-Formteile unter dem Einfluß von Wärme, Wasser und elektromagnetischer Strahlung zu Abbaureaktionen, die zu einer Verschlechterung vor allem der Farbe führen. Zur Verhinderung dieser unerwünschten Abbaureaktionen der Polymerketten werden in die thermoplastischen Polymermassen schon seit langem sogenannte Stabilisatoren eingearbeitet.

Für die Herstellung von Formteilen aus Hart-PVC (PVC-U), wie Fensterprofilen, technischen Profilen, Rohren und Platten, werden wegen der hohen Anforderungen, die an diese Formteile gestellt werden, und aufgrund ihrer guten stabilisierenden Eigenschaften üblicherweise schwermetallhaltige Stabilisatoren eingesetzt. Da Schwermetalle wie Blei und Cadmium aus gewerbehygienischen und umweltpolitischen Gründen zur Stabilisierung von PCV in der Diskussion sind, versucht man, diese Stabilisatoren in zunehmendem Maße durch physiologisch unbedenkliche Stabilisierungssysteme auf Basis von Calcium- oder Zinkverbindungen zu ersetzen. Falls diese Calcium- und Zinkverbindungen zusammen mit geeigneten Additiven, wie Hydrotalkiten, Zeolithen, Hydrocaluminen, Polyolen, Diketonen, Aminouracilen, Cyanuraten und Estern der phosphorigen Säure, eingesetzt werden, können damit gute Ergebnisse erzielt werden.

Calciumhydroxid als Stabilisatorkomponente für Weich-PVC (PVC-P) wird in DE-A-2935689 beschrieben, wobei als weitere Stabilisatorkomponente zwingend mindestens ein phenolisches Antioxidans notwendig ist. Aus EP-B-0394547 ist die Kombination von overbased Erdalkalicarboxylaten mit Zeolith, Calciumhydroxid und Perchloraten bekannt. Die hier beschriebene Kombination ist jedoch nur für den Einsatz in PVC-P für den Innenbereich geeignet. Dies gilt ebenso für die in DE-A-4031401 beschriebenen Stabilisatoren. In DD-A-298799 wird eine Kombination verschiedener feindisperser Calciumverbindungen, die mit Calciumstearat gecoatet werden, und Zinkseifen als Stabilisator für Weich-PVC beschrieben.

Neben den Stabilisierungssystemen auf Basis Blei und Calcium/Zink ist die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen seit langem bekannt. In US-A-5,739,188 wird z.B. eine Stabilisatorkombination von Organozinnverbindungen mit phosphorhaltigen Verbindungen beschrieben, in US-A-5,518,662 die Mischung von Methyl- und Butylzinnverbindungen und in US-A-3,933,743 verschiedene Organozinnverbindungen mit niedrigem Zinngehalt. Überwiegend kommen flüssige schwefelhaltige Organozinnverbindungen zum Einsatz. Wegen des starken Eigengeruchs dieser Stoffe müssen bei allen Aufbereitungs- und Verarbeitungsschritten aufwendige lufthygienische Maßnahmen getroffen werden. Nachteilig beim Einsatz dieser zinnorganischen Verbindungen ist ihre im Vergleich zu Systemen auf der Basis von Blei oder Calcium/Zink geringere Bewitterungsstabilität. Diesen Nachteil versucht man durch eine stark erhöhte Pigmentkonzentration auszugleichen. Aufgrund der hohen Abrasivität der üblicherweise als Pigmente eingesetzten Titandioxidqualitäten ist ein erhöhter Verschleiß an Maschinen und Werkzeugen zu beobachten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Formulierungen eine höhere Thermostabilität aufweist und vorzugsweise für den Einsatz in PVC-U für den Außenbereich geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:

- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



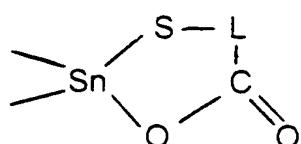
worin n 1 oder 2 ist;

die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

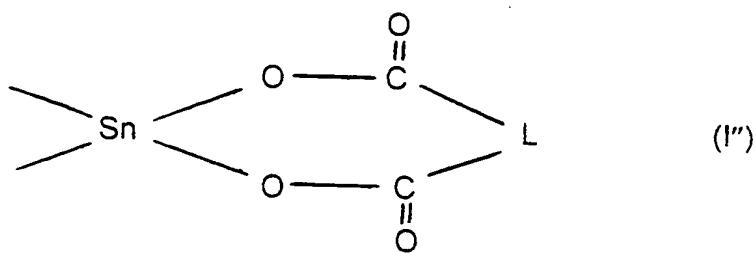
die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können



(I')

oder



worin L wie oben definiert ist; und

c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine thermoplastische Harzzusammensetzung, die mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination enthält.

Im folgenden wird die Erfindung mit Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen näher beschrieben.

Das als Komponente (a) in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination verwendete Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid hat vorzugsweise eine Korngröße von höchstens 200 µm, insbesondere im Bereich von 1 bis 20 µm, bestimmt nach dem Laserbeugungsverfahren, Methode Bärlocher malve-01. Das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid kann gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein. Die Oberflächenmodifizierung kann nach bekannten Verfahren und unter Verwendung üblicher Coatungsmittel erfolgen. Bevorzugte Coatungsmittel sind Fettsäuren.

Die Komponente (a) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 - 2 Gewichtsteilen, enthalten.

Bevorzugte Zinnverbindungen der allgemeinen Formel (I), die als Komponente (b) der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination eingesetzt werden, werden nachstehend beschrieben:

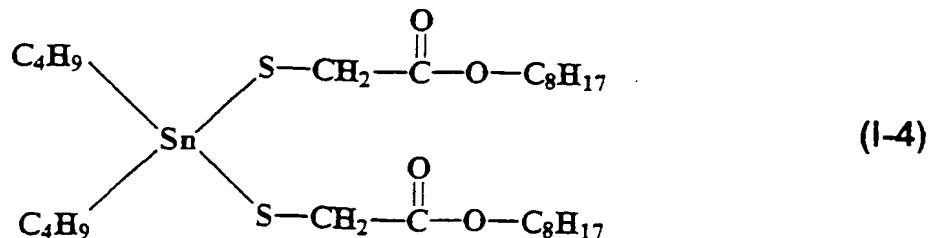
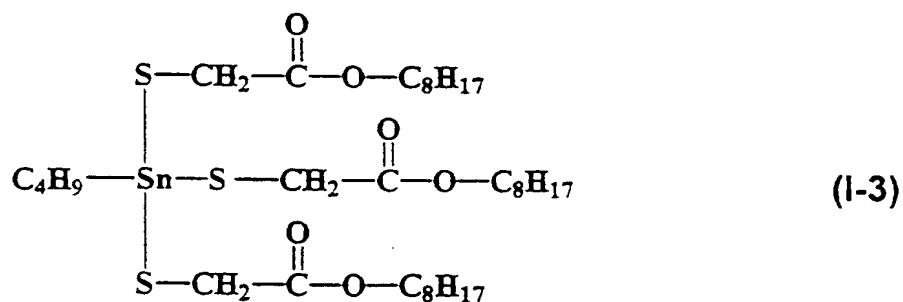
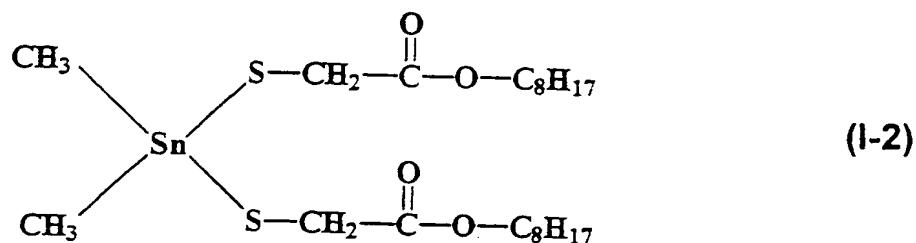
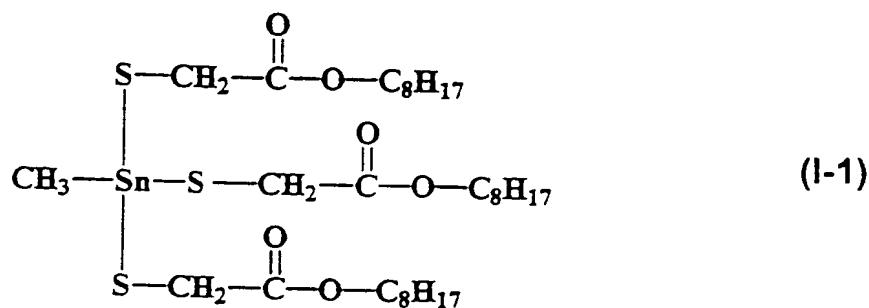
In der Formel (I) ist R vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, die insbesondere bevorzugt eine geradkettige Alkylgruppe, beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl- oder n-Octylgruppe ist.

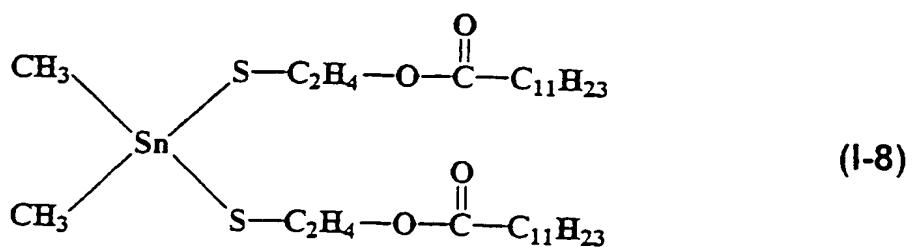
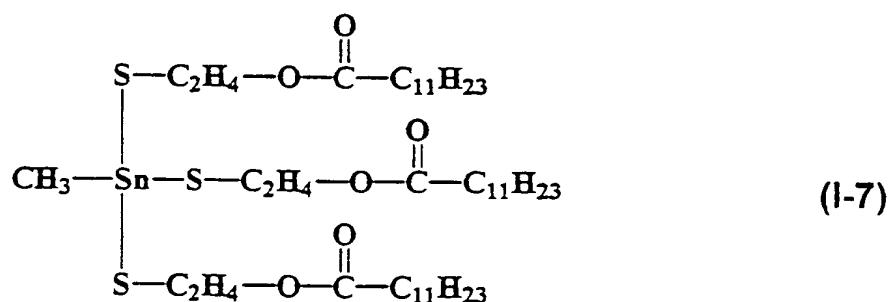
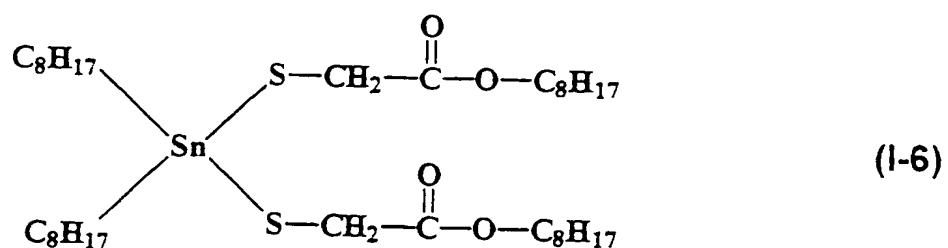
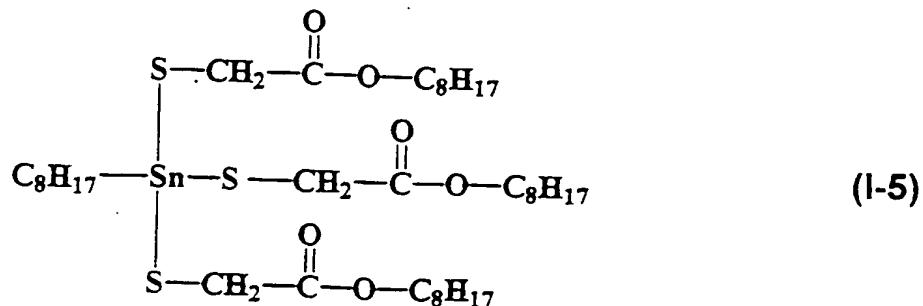
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R' in der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''}$ -Gruppe oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''}$ -Gruppe, worin -L- eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist. Insbesondere bevorzugt ist R'' eine geradkettige Alkylgruppe, beispielsweise eine n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl- oder n-Dodecylgruppe.

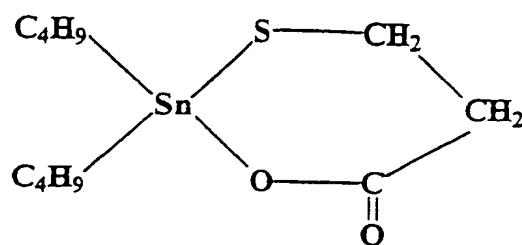
Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.

Bevorzugte Beispiele für Zinnverbindungen der Formel (I) sind Methylzinn-tri(thioglycolatester), Dimethylzinn-di(thioglycolatester), n-Butylzinn-tri(thioglycolatester), Di-n-butylzinn-di(thioglycolatester), n-Octylzinn-tri(thioglycolatester), Di-n-octylzinn-di(thioglycolatester), reverse Methylzinn-tri(thioester), reverse Dimethylzinn-di(thioester), Di-n-butylzinn-thiopropionat, Di-n-butylzinn-maleat, Di-n-butylzinn-di(maleinsäureester), Di-n-octylzinn-di(maleinsäureester) oder Di-n-butylzinn-dimercaptide.

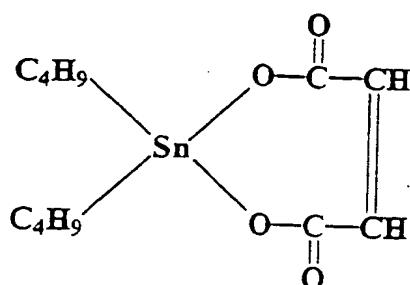
Insbesondere bevorzugte Zinnverbindungen der Formel (I) sind:



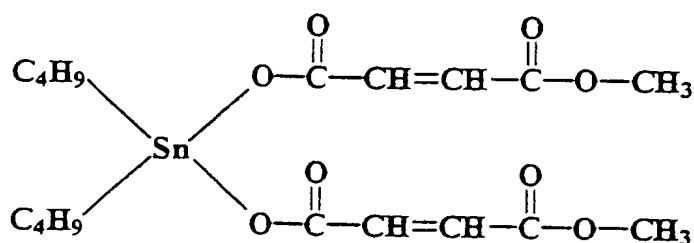




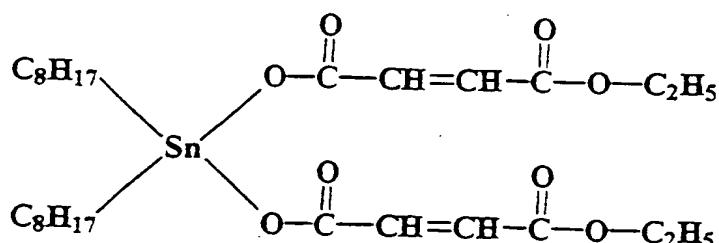
(I-9)



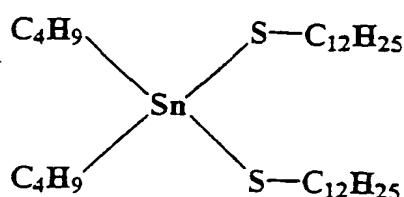
(I-10)



(I-11)



(I-12)



(I-13)

Die Komponente (b) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 - 2 Gewichtsteilen, enthalten.

Komponente (c) der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination ist mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid. Vorzugsweise wird als Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen eingesetzt. Beispiele hierfür umfassen Zinklaurat und Zinkstearat.

Die Komponente (c) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,5 - 1,5 Gewichtsteilen enthalten.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird vorzugsweise in einer Menge von 0,8 bis 5,5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 1,1 bis 5,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen thermoplastischen Harzes, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird bevorzugt für Polyvinylchlorid (PVC) als halogenhaltiges thermoplastisches Harz verwendet.

Der in der vorliegenden Schrift verwendete Begriff Polyvinylchlorid umfaßt gebräuchliche Homo- und Copolymerivate von Vinylchlorid sowie Abmischungen solcher Polyvinylchloridverbindungen mit anderen Polymermassen. Derartige Polymerivate können auf beliebigen Wegen, beispielsweise durch Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation hergestellt worden sein. Ihr K-Wert kann beispielsweise zwischen 50 und 100 liegen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination Formkörper aus PVC-U für Außenanwendungen hergestellt werden können, die

eine unerwartet hohe Thermostabilität, kombiniert mit einer excellenten Bewitterungsstabilität aufweisen.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann neben den oben beschriebenen Komponenten (a), (b) und (c) noch weitere Bestandteile enthalten. Bevorzugte Beispiele für weitere Bestandteile umfassen:

(d) basische Calcium-Aluminium-Hydroxiphosphite der allgemeinen Formel (II)



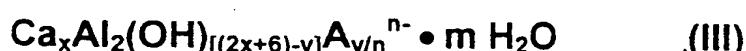
worin

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0 \quad \text{und}$$

$0 \leq m \leq 12$ bedeutet.

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) werden z.B. in DE 4106411 beschrieben.

(e) basische Calcium-Aluminium-Hydroxicarboxylaten der allgemeinen Formel (III)



worin

$2 \leq x \leq 12$,

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0,$$

$0 \leq m \leq 12$, und

$1 \leq n \leq 8$ bedeutet, und

A^{n-} ein aliphatisches gesättigtes, ungesättigtes, geradkettiges oder verzweigtes ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Das Carbonsäureanion A^{n-} der allgemeinen Formel (III) kann beispielsweise ausgewählt werden aus Anionen der Malon-, Bernstein-, Adipin-, Fumar-, Malein-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Pyridin-, Benzoe-, Salicyl-, Tartron-, Äpfel-, Wein-, Acetondicarbon-, Oxalessig-, Aconit-, und Zitronensäure. Bevorzugt sind die Anionen der Fumar- und Phthalsäure, insbesondere werden Fumarate eingesetzt.

Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind aus DE 4106404 bekannt.

- (f) Polyole und/oder Disaccharidalkohole wie beispielsweise Trimethylolpropan, Di-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, Tripentaerythrit, Polyvinylalkohol, Maltit, Isomaltit, Sorbit, Mannit, Lactit, Glycerin, Diglycerin.
- (g) Epoxidverbindungen auf der Basis von pflanzlichen oder tierischen Ölen, wie epoxidiertes Sojaöl oder Rapsöl, epoxidierte Fettsäureester, epoxidierte Glycidyl-ether, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, deren Polymere und Copolymere und epoxidierte Polymere, wie epoxidiertes Polybutadien und epoxidiertes ABS.
- (h) Lineare oder cyclische β -Ketoester und/oder β -Diketone und/oder Triketone und/oder deren Metallsalze;
- (i) Hydrotalkite, wie beispielsweise beschrieben in DE 4425266, EP 0189899, DE 3843581, US 4,883,533, EP 0407139, DE 4031818, DE 4110835, DE 4117034, EP 0522810, DE 4439934 und US 5,352,723.
- (j) Zeolithe, die beispielsweise durch die allgemeine Formel $M_x^n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \bullet m H_2O$ beschrieben werden, worin n die Ladung des Kations M ist und $n=1$ oder 2 ist, M ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist, $0,8 \leq x; y \leq 15$ und $0 \leq m \leq 300$ ist.

- (k) Aminoverbindungen, die beispielsweise ausgewählt werden aus sterisch gehinderten Aminen (HALS), Aminocrotonsäureverbindungen, Uracilen, Aminosäuren und deren Alkali- und Erdalkalisalze.
- (l) Hydrocalumite der allgemeinen Formel $\text{AlCa}_x(\text{OH})_{(2x+3)} \cdot m \text{ H}_2\text{O}$; $x=1-4$; $m=0-8$, die beispielsweise in DE-A-4103881 beschrieben werden.
- (m) Erdalkalisalze gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann außerdem mindestens ein Gleitmittel enthalten. Gleitmittel können beispielsweise ausgewählt werden aus Paraffinwachsen, Polyethylenwachsen, Polypropylenwachsen, Estergleitmitteln, mono- und/oder polyvalenten Alkoholen, Mono- und/oder Polycarbonsäuren, Amidwachsen und oxidierten Polyethylenwachsen. Gleitmittel werden entsprechend den rheologischen Erfordernissen ausgewählt.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in beliebiger physikalischer Form, z.B. als Pulvermischung, Press-, Sprüh- oder Microgranulat, Schuppe oder Pastille vorliegen. Diese Produktformen können entweder aus Pulvermischungen durch Druck und/oder Temperatur und/oder durch Zugabe von Granulierhilfsmitteln in Granulatform gebracht werden oder durch Abkühlen bzw. Absprühen von Schmelzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu Schuppen, Pastillen oder Prills geformt werden. Zur Herstellung von halogenhaltigen Harzmassen können die Einzelsubstanzen direkt oder als Mischung in den o.g. Produktformen vor oder während der Verarbeitung zugegeben werden.

Die halogenhaltige thermoplastische Harzmasse kann dann in an sich bekannter Weise zu Formkörpern geformt werden.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in Kombination mit üblicherweise eingesetzten Zuschlagstoffen, wie Füllstoffen (z.B. Kreide), Pigmenten (z.B. Titandioxid,

Zinksulfid), Flammeschutzmitteln (z.B. Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Antimontrioxid) Verstärkungsmitteln (z.B. Glasfasern, Talkum, Pflanzenfasern) und Weichmacher (z.B. Phthalat-, Phosphat- und/oder Polymerweichmacher, Chlorparaffine) bei der Herstellung von thermoplastischen Formmassen verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele, die in den Rezepturtabellen A und B beschrieben sind, erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. In den Beispielen wird die thermische Stabilität nach DIN VDE 0472 Teil 614 (HCL-Wert) bestimmt. Hier sollte ein möglichst hoher Wert erreicht werden. Die Bewertung der Bewitterungsstabilität erfolgt durch Messung des b-Wertes (CIE-LAB System) nach 24 monatiger Freibewitterung in Südfrankreich. Nachdem die Profile während des mehrtägigen Postversands nachgedunkelt waren, wurde noch eine siebentägige Freibewitterung in München angeschlossen. Eine gute Bewitterungsstabilität zeigt sich hier in einem möglichst niedrigen b-Wert, der eine nur geringe Gelbverfärbung anzeigt.

Verarbeitung:

Die Rezepturbestandteile wurden zusammen mit dem PVC und anderen Zuschlagstoffen in einem Heiz/Kühl-Mischer bis zu einer Aufbereitungstemperatur von 120°C gemischt und anschließend auf 40°C abgekühlt. Das so hergestellte Dryblend wurde dann mittels eines Extruders zu Profilen extrudiert.

Beispiel A

| | A1* | A2* | A3* | A4 | A5 | A6* | A7* | A8* | A9 | A10 |
|--------------------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| S-PVC | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Kreide ¹⁾ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Schlagzähmacher ²⁾ | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| TiO ₂ ³⁾ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Fließhilfe ⁴⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Paraffinwachs | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Oxidiertes PE Wachs | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Calciumstearat ⁵⁾ | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Zinkstearat ⁶⁾ | — | — | — | 0,25 | 0,5 | — | — | — | 0,25 | 0,5 |
| Calciumhydroxid | — | 0,5 | 1,0 | 0,25 | 0,5 | — | 0,5 | 1,0 | 0,25 | 0,5 |
| Zinnstabilisator ⁷⁾ | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 1,0 | 0,5 | — | — | — | — | — |
| Zinnstabilisator ⁸⁾ | — | — | — | — | — | 1,5 | 1 | 0,5 | 1,0 | 0,5 |

* Vergleichsbeispiele

¹⁾ Hydrocarb 95 T (Handelsname Fa. Omya)

²⁾ Bärodur E-ST 3 (Handelsname Fa. Bärlocher)

³⁾ TiPure R 101 (Handelsname Fa. DuPont)

⁴⁾ Bärorapid 10 F (Handelsname Fa. Bärlocher)

⁵⁾ Ceasit 1 (Handelsname Fa. Bärlocher)

⁶⁾ Zinkum 5 (Handelsname Fa. Bärlocher)

⁷⁾ Advastab TM 181 (Handelsname Fa. Morton)

⁸⁾ Bärostab M 25 S (Handelsname Fa. Bärlocher)

Tabelle 1 zeigt die b-Werte nach Bewitterung

Tabelle 1

| Probe | b-Wert |
|-------|--------|
| A1 | 7,2 |
| A2 | 7,5 |
| A3 | 7,7 |
| A4 | 4,6 |
| A5 | 4,1 |
| A6 | 7,1 |
| A7 | 7,6 |
| A8 | 8,0 |
| A9 | 4,3 |
| A10 | 3,9 |

Es ist offensichtlich, daß die erfundungsgemäßen Mischungen A4 - A5 bzw. A9 - A10 deutlich niedrigere Werte ergaben.

Beispiel B

| | B1* | B2 | B3 |
|---------------------------------|------|------|------|
| S-PVC | 100 | 100 | 100 |
| Kreide ¹⁾ | 3 | 3 | 3 |
| Schlagzähmacher ⁹⁾ | 7 | 7 | 7 |
| TiO ₂ ¹⁰⁾ | 4,2 | 4,2 | 4,2 |
| Fließhilfe ¹¹⁾ | 1 | 1 | 1 |
| Paraffinwachs | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| Oxidiertes PE Wachs | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Calciumstearat | 1,5 | 0,5 | 1,0 |
| Zinkstearat ⁶⁾ | – | 1,0 | 0,5 |
| Calciumhydroxid | – | 1,0 | 1,0 |
| Zinnstabilisator ¹²⁾ | 1,5 | 0,5 | 1,0 |

* Vergleichsbeispiel

⁹⁾ Bäroodus EST4 (Handelsname Fa. Bärlocher)

¹⁰⁾ Kronos 2220 (Handelsname Fa. Kronos)

¹¹⁾ Bärorapid (Handelsname Fa. Bärlocher)

¹²⁾ Bärostab MSO (Handelsname Fa. Bärlocher)

Tabelle 2 zeigt die HCl-Werte nach DIN VDE 0472 Teil 614

Tabelle 2

| Probe | HCl Wert (min) |
|-------|----------------|
| B1 | 22 |
| B2 | 32 |
| B3 | 30 |

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen B2 und B3 deutlich höhere Werte ergaben.

Patentansprüche

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:
 - a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können;
 - b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin n 1 oder 2 ist;

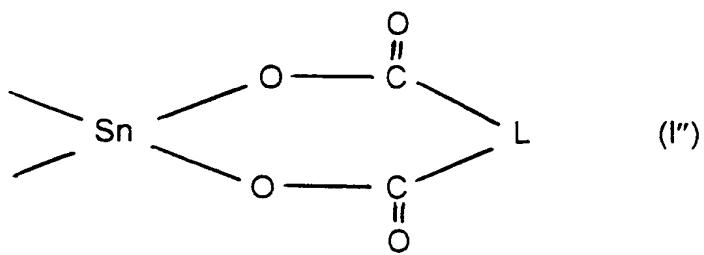
die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können





worin L wie oben definiert ist; und

- c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktionaler aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid; mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.
- 2. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid mit einer Komgröße von höchstens 200 µm ist.
- 3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen enthalten ist.
- 4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.
- 5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R' eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''-Gruppe}$ oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''-Gruppe}$ ist, worin $-\text{L-}$ eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist.

6. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (II') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.
7. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
8. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen ist.
9. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und eine Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige thermoplastische Harz Polyvinylchlorid ist.
12. Verwendung der Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC).
14. Verwendung nach Anspruch 13 zur Stabilisierung von Hart-PVC (PVC-U).

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 06. September 2000 (06.09.00) eingegangen;
 ursprünglicher Anspruch 2 gestrichen; ursprünglicher Anspruch 1 geändert;
 ursprüngliche Ansprüche 3-14 umnumeriert als Ansprüche 2-13;
 alle weiteren Ansprüche unverändert (3 Seiten)]

Neue Patentansprüche 1 bis 13

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:
 - a) Calciumoxic und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können und eine Komgröße von höchstens 200 μm aufweisen;
 - b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin n 1 oder 2 ist;

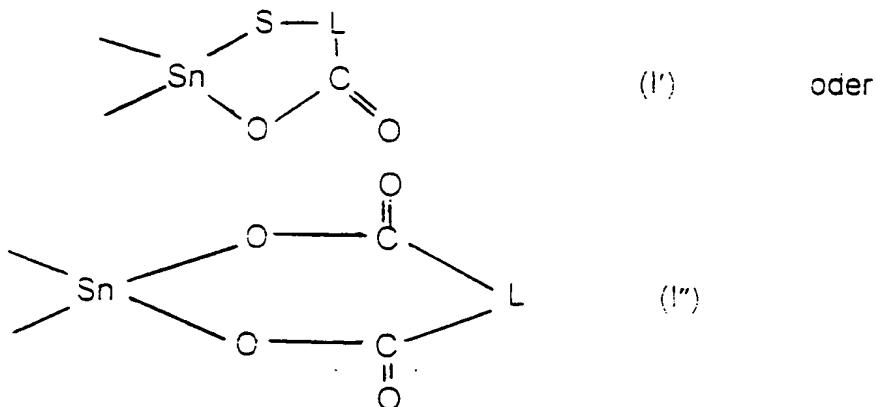
die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkyigruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkyigruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-(\text{C}(\text{O}))_m-\text{L}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}''$ -Gruppe oder eine $-(\text{C}(\text{O}))_m-\text{L}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}''$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkyengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkyigruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)



• worin L wie oben definiert ist; und

c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksäuren gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktionaler aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid:

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält

- 2.. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen enthalten ist.
3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.
4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R' eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''-Gruppe}$ oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''-Gruppe}$ ist, worin $-\text{L}$ eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist.
5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (II") verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.

5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
7. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen ist.
8. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
9. Thermoplastische Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und eine Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige thermoplastische Harz Polyvinylchlorid ist.
11. Verwendung der Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.
12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC).
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Stabilisierung von Hart-PVC (PVC-U).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 00/02132

| | | |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/57 C08K5/098 C08K3/22 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 0 743 339 A (CIBA GEIGY AG) 20 November 1996 (1996-11-20) page 5, line 56 -page 6, line 2; claims 1,5; table 1 --- EP 0 748 844 A (CIBA GEIGY AG) 18 December 1996 (1996-12-18) page 5, line 30-35; claims 1,7 --- EP 0 256 872 A (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24 February 1988 (1988-02-24) examples 1-5 ----- | 1,3-14 1,3-7, 10-14 1-14 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| * Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |
| *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 27 June 2000 | | 06/07/2000 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Friederich, P |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02132

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| EP 0743339 | A 20-11-1996 | BR | 9602295 A | 13-01-1998 |
| | | CA | 2176650 A | 18-11-1996 |
| | | DE | 59602223 D | 22-07-1999 |
| | | ES | 2135862 T | 01-11-1999 |
| | | JP | 8311286 A | 26-11-1996 |
| | | NO | 962009 A | 18-11-1996 |
| | | ZA | 9603898 A | 18-11-1996 |
| EP 0748844 | A 18-12-1996 | BR | 9602296 A | 13-01-1998 |
| | | CA | 2176651 A | 18-11-1996 |
| | | JP | 8311285 A | 26-11-1996 |
| | | NO | 962008 A | 18-11-1996 |
| EP 0256872 | A 24-02-1988 | JP | 1909198 C | 09-03-1995 |
| | | JP | 6039560 B | 25-05-1994 |
| | | JP | 63046248 A | 27-02-1988 |
| | | DE | 3774209 A | 05-12-1991 |
| | | US | 4751261 A | 14-06-1988 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter [REDACTED] Aktenzeichen
PCT/EP 00/02132

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/57 C08K5/098 C08K3/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole:
IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe):

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X | EP 0 743 339 A (CIBA GEIGY AG) 20. November 1996 (1996-11-20) Seite 5, Zeile 56 -Seite 6, Zeile 2; Ansprüche 1,5; Tabelle 1 --- | 1.3-14 |
| X | EP 0 748 844 A (CIBA GEIGY AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Seite 5, Zeile 30-35; Ansprüche 1,7 --- | 1.3-7. 10-14 |
| A | EP 0 256 872 A (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24. Februar 1988 (1988-02-24) Beispiele 1-5 ----- | 1-14 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

27. Juni 2000

06/07/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Deutsches Patentenregister

PCT/EP 00/02132

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| EP 0743339 A | 20-11-1996 | BR | 9602295 A | 13-01-1998 |
| | | CA | 2176650 A | 18-11-1996 |
| | | DE | 59602223 D | 22-07-1999 |
| | | ES | 2135862 T | 01-11-1999 |
| | | JP | 8311286 A | 26-11-1996 |
| | | NO | 962009 A | 18-11-1996 |
| | | ZA | 9603898 A | 18-11-1996 |
| EP 0748844 A | 18-12-1996 | BR | 9602296 A | 13-01-1998 |
| | | CA | 2176651 A | 18-11-1996 |
| | | JP | 8311285 A | 26-11-1996 |
| | | NO | 962008 A | 18-11-1996 |
| EP 0256872 A | 24-02-1988 | JP | 1909198 C | 09-03-1995 |
| | | JP | 6039560 B | 25-05-1994 |
| | | JP | 63046248 A | 27-02-1988 |
| | | DE | 3774209 A | 05-12-1991 |
| | | US | 4751261 A | 14-06-1988 |

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT) **T 4**



| | | |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT 1147 | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02132 | Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/2000 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 31/03/1999 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K5/57 | | |
| <p>Anmelder BÄRLOCHER GMBH et al.</p> <p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.</p> <p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung | | |

| | |
|--|--|
| Datum der Einreichung des Antrags 15/09/2000 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 03.07.2001 |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Ramos Flores, C Tel. Nr. +49 89 2399 8310 |



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02132

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 eingegangen am 16/11/2000 mit Schreiben vom 06/09/2000

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02132

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-13 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (ET) | Ja: Ansprüche 1-13 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1-13 |
| | Nein: Ansprüche |

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: EP-A-0 743 339 (CIBA GEIGY AG) 20. November 1996 (1996-11-20)
D2: EP-A-0 748 844 (CIBA GEIGY AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18)
D3: EP-A-0 256 872 (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24. Februar 1988 (1988-02-24)

2. Geänderter Anspruch 1 basiert auf den Ansprüchen 1 und 2 wie ursprünglich eingereicht.
3. Keines der zitierten Dokumente offenbart eine Stabilisatorkombination wie nun beansprucht (Art. 33(2) PCT).
4. Die spezielle Stabilisatorkombination scheint von den zitierten Dokumenten nicht nahegelegt zu sein (Art. 33(3) PCT).
5. Der Anspruchsgegenstand ist gewerblich anwendbar.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

06 SEPTEMBER 2000
PCT/EP00/02132

PCT/EP00/02132
 Bärlocher GmbH
 PCT1147-00936/co
 06.09.2000

Neue Patentansprüche 1 bis 13

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:
 - a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können und eine Korngröße von höchstens 200 μm aufweisen;;
 - b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin n 1 oder 2 ist;

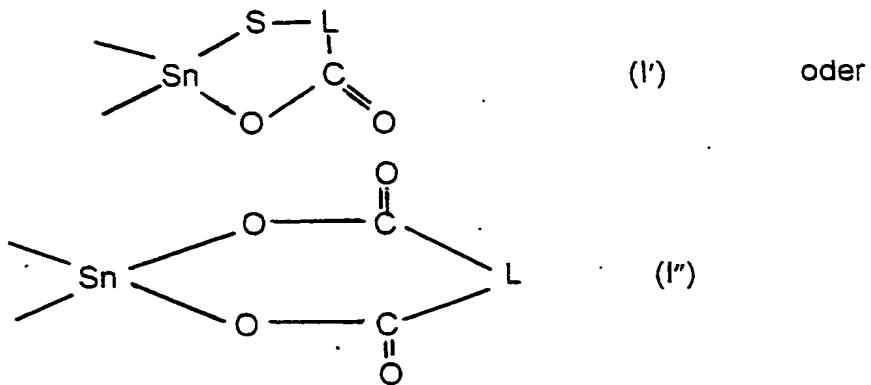
die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine $-\text{[C(O)]}_m-\text{L-C(O)-O-R''-Gruppe}$ oder eine $-\text{[C(O)]}_m-\text{L-O-C(O)-R''-Gruppe}$ bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können

THIS PAGE BLANK (USPTO)



worin L wie oben definiert ist; und

c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktionaler aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

- 2.. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen enthalten ist.
3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.
4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R' eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{L-C(O)-O-R''-Gruppe}$ oder eine $-\text{[C(O)]}_m\text{L-O-C(O)-R''-Gruppe}$ ist, worin L eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist.
5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6 SEPTEMBER 2000

PCT/EP 00/02132

zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (II') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.

6. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
7. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen ist.
8. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
9. Thermoplastische Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und eine Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige thermoplastische Harz Polyvinylchlorid ist.
11. Verwendung der Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.
12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC).
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Stabilisierung von Hart-PVC (PVC-U).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation
09/937647

1700 3
PATENT COOPERATION TREATY

PCT

1713
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|--|---|
| Applicant's or agent's file reference PCT 1147 | FOR FURTHER ACTION | See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |
| International application No. PCT/EP00/02132 | International filing date (day/month/year) 10 March 2000 (10.03.00) | Priority date (day/month/year) 31 March 1999 (31.03.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 5/57, 5/098, 3/22 | | |
| Applicant BÄRLOCHER GMBH | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

I Basis of the report

II Priority

III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

IV Lack of unity of invention

V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

VI Certain documents cited

VII Certain defects in the international application

VIII Certain observations on the international application

| | |
|--|--|
| Date of submission of the demand 15 September 2000 (15.09.00) | Date of completion of this report 03 July 2001 (03.07.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02132

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

 the international application as originally filed. the description, pages 1-16, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims, Nos. _____, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. 1-13, filed with the letter of 06 September 2000 (06.09.2000),

Nos. _____, filed with the letter of _____

 the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 00/02132**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-13 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-13 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-13 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 743 339 (CIBA GEIGY AG) 20 November 1996
(1996-11-20)

D2: EP-A-0 748 844 (CIBA GEIGY AG) 18 December 1996
(1996-12-18)

D3: EP-A-0 256 872 (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24
February 1988 (1988-02-24)

2. Amended Claim 1 is based on Claims 1 and 2 as filed.
3. None of the citations discloses a stabilizer combination as presently claimed (PCT Article 33(2)).
4. The specific stabilizer combination does not appear to be suggested by the citations (PCT Article 33(3)).
5. The claimed subject matter is industrially applicable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Claims

1. A stabilizer combination for halogen-containing
5 thermoplastic resins, encompassing:

a) calcium oxide and/or calcium hydroxide, where these
may, where appropriate, have been surface-modified;

10 b) at least one tin compound of the general formula (I)



where

15

n is 1 or 2;

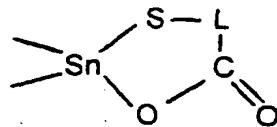
each of the groups R, which may be identical or
different, is a straight-chain or branched alkyl group
20 having from 1 to 22 carbon atoms;

each of the groups X, which may be identical or
different, is -S- or -O-; and

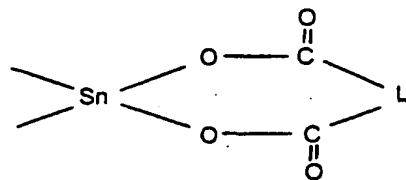
25 each of the groups R', which may be identical or
different, is a straight-chain or branched alkyl group
having from 1 to 22 carbon atoms, or a $-[C(O)]_m-L-C(O)-$
 $O-R''$ group or a $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ group, where m
is 0 or 1, -L- is a divalent connecting group which is
30 selected from alkylene groups having from 1 to 4 carbon
atoms, or a vinylene group, and R'' is an alkyl group
having from 1 to 22 carbon atoms; or

35 two $(X-R')$ groups may have bonding to one another to
form a heterocyclic ring of the formula (I') or (I'')

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(I') or



(I'')

5
10

where L is as defined above; and

15 c) at least one zinc compound selected from liquid and solid zinc salts of saturated, unsaturated, straight-chain, or branched mono- or polyfunctional aromatic or aliphatic carboxylic acids, zinc oxide and zinc hydroxide;

20 with the proviso that no perchlorate is present in the stabilizer combination.

25 2. A stabilizer combination as claimed in claim 1, wherein component (a) is calcium oxide and/or calcium hydroxide with a particle size of not more than 200 μm .

3. A stabilizer combination as claimed in claim 1 or 2, wherein the amount of component (a) present is from 0.1 to 5 parts by weight.

30 4. A stabilizer combination according to any of claims 1 to 3, wherein component (b) is at least one tin compound of the formula (I), where R is an alkyl group having from 1 to 8 carbon atoms.

35 5. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that component (b) is at least one tin compound of the formula (I), where R' is an alkyl group having from 8 to 18 carbon atoms, or a $-\text{[C(O)]}_m\text{—L—C(O)—O—R''}$ group or a $-\text{[C(O)]}_m\text{—L—O—C(O)—R''}$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

group, where -L- is a methylene, ethylene, or vinylene group, and R'' is an alkyl group having from 6 to 12 carbon atoms.

- 5 6. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 4, wherein component (b) is at least one tin compound of the formula (I), where two (X-R') groups have bonding to one another to form a heterocyclic ring of the formula (I') or (I''), where -L- is an ethylene group or a vinylene group.
- 10
- 15 7. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the amount of component (b) present is from 0.1 - 3 parts by weight.
- 20 8. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 7, wherein component (c) is a zinc salt of a saturated aliphatic carboxylic acid having from 10 to 18 carbon atoms.
- 25 9. A stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the amount of component (c) present is from 0.1 to 3 parts by weight.
- 30 10. A thermoplastic resin composition, comprising at least one halogen-containing thermoplastic resin and a stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 9.
- 35 11. A thermoplastic resin composition as claimed in claim 10, wherein the halogen-containing thermoplastic resin is polyvinyl chloride.
12. The use of the stabilizer combination as claimed in any of claims 1 to 9 for stabilizing halogen-containing thermoplastic resins.
13. The use as claimed in claim 12 for stabilizing polyvinyl chloride (PVC).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

14. The use as claimed in claim 13 for stabilizing
rigid PVC (UPVC).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

W
**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
 AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

| | | |
|--|--|---|
| Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts PCT 1147 | WEITERES VORGEHEN | siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/02132 | Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 10/03/2000 | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 31/03/1999 |
| Annehmer BÄRLOCHER GMBH et al. | | |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Annehmer vorgeschlagen

weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02132

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/57 C08K5/098 C08K3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 743 339 A (CIBA GEIGY AG) 20. November 1996 (1996-11-20) Seite 5, Zeile 56 -Seite 6, Zeile 2; Ansprüche 1,5; Tabelle 1 ---- | 1,3-14 |
| X | EP 0 748 844 A (CIBA GEIGY AG) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Seite 5, Zeile 30-35; Ansprüche 1,7 ---- | 1,3-7, 10-14 |
| A | EP 0 256 872 A (KYOWA CHEM IND CO LTD) 24. Februar 1988 (1988-02-24) Beispiele 1-5 ----- | 1-14 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|--|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. Juni 2000 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/07/2000 |
|--|---|

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02132

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---|------------------|
| EP 0743339 | A 20-11-1996 | BR 9602295 | A | 13-01-1998 |
| | | CA 2176650 | A | 18-11-1996 |
| | | DE 59602223 | D | 22-07-1999 |
| | | ES 2135862 | T | 01-11-1999 |
| | | JP 8311286 | A | 26-11-1996 |
| | | NO 962009 | A | 18-11-1996 |
| | | ZA 9603898 | A | 18-11-1996 |
| EP 0748844 | A 18-12-1996 | BR 9602296 | A | 13-01-1998 |
| | | CA 2176651 | A | 18-11-1996 |
| | | JP 8311285 | A | 26-11-1996 |
| | | NO 962008 | A | 18-11-1996 |
| EP 0256872 | A 24-02-1988 | JP 1909198 | C | 09-03-1995 |
| | | JP 6039560 | B | 25-05-1994 |
| | | JP 63046248 | A | 27-02-1988 |
| | | DE 3774209 | A | 05-12-1991 |
| | | US 4751261 | A | 14-06-1988 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)